На правах рукописи

Усатый Иван Михайлович

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА, МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ ПЕРОВСКИТА МАНГАНИТА $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ (y = 0 - 0.1)

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Белгород - 2021

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор **Захвалинский Василий Сергеевич**

Официальные оппоненты: **Рудская Анжела Григорьевна** доктор физико-математических наук, профессор кафедры «Нанотехнология», федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» (ЮФУ), г. Ростов-на-Дону

Кузько Андрей Евгеньевич кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Юго-Западный государственный университет» (ЮЗГУ), г. Курск

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный технический университет» (ВГТУ), г. Воронеж

Защита состоится «9» июля 2021 г. в 13 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.015.04 при Юго-Западном государственном университете по адресу: 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94, аудитория Г-7.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Юго-Западного государственного университета по адресу: 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94 и на сайте Юго-Западного государственного университета: https://swsu.ru

Автореферат разослан « » 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.015.04,
к.ф.-м.н., доцент Кочура Алексей Вячеславович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы: Интерес к смешанно-валентным манганитам, типа $R_{1-x}A_xMnO_3$ (R = La, Pr и т.д. - редкоземельный элемент, A = Sr, Ca или Ba - двухвалентный щелочноземельный элемент), имеющих структуру перовскита, возникает из-за наблюдаемого в этих соединениях - эффекта колоссального магнитосопротивления (КМС-эффект), т.е. сильной зависимости электрического сопротивления материала от величины внешнего магнитного поля. На сегодняшний день основной проблемой, которая затрудняет окончательную интеграцию этих материалов в современную электронику, является не до конца изученный вопрос, связанный с физикой возникновения КМС явления. Роль конкуренции между ферромагнитной (ФМ) и антиферромагнитной (АФМ) фазой, а так же состоянием зарядового упорядочения (ЗУ), рассматривается в современных теориях, как одна из основных претендующих на объяснение явления КМС-эффекта [1].

Система $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, (LSMO) имеет богатую магнитную фазовую диаграмму [2] и по мере легирования, проходит через ряд фазовых переходов с разнообразными типами упорядочения. На краях фазовой диаграммы (x = 0 и 1) основным является состояние АФМ изолятора (рис. 1). С ростом концентрации дырок, LSMO, становится ФМ изолятором ($x < 0.2$), а затем ФМ металлом ($0.2 < x < 0.4$). Для $x = 0.48$, ФМ переход осуществлялся при температуре Кюри $T_C \approx$ 330K и ФМ фаза стабильна ниже T_C. В области концентраций $0.50 < x < 0.55$ вследствие фазового расслоения, при низких температурах, одновременно сосуществуют ФМ и АФМ фаза, а при дальнейшем повышении содержания Sr ($x \geq 0.60$) доминирующим является АФМ порядок. Пограничный состав $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ (вблизи концентраций $x \approx 0.5$), нам представляется интересным, так как в этой области происходит тесное соревнование между ФМ – металлом и АФМ – изолятором. Более того, в условиях равенства III и IV валентных ионов Mn, коим и является система $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$, перовскиты – манганиты склонны к такому явлению как ЗУ, которое не связанно с магнетизмом и сосуществует с другими фазами.

Внешнее воздействие магнитного поля, температуры или легирования, способно изменить соотношение фаз [1] и может привести к фазовому переходу из диэлектрического состояния к ФМ – металлу, что в свою очередь способно вызывать КМС эффект. Таким образом, мы выбрали инструментом влияния на магнитные свойства и электропроводность системы $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$, легирование железом. Как известно [1] при таком легировании ион Fe^{3+} замещает ион Mn^{3+}, что влияет на механизм обмена между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} осуществляемый через ион кислорода (механизм двойного обмена), то есть одновременно на магнитные и электрические свойства. Такой подход позволит внести определенный вклад в понимание физики перовскитов манганитов.

Из выше изложенного, вытекают основные **цели диссертационной работы**: получение керамических образцов твердых растворов манганитов-перовскитов $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ (y = 0, 0.02, 0.05, 0.08 и 0.1), экспериментальное

исследование магнитных свойств, магнитосопротивления, а так же механизмов электропроводности этих соединений, являющихся перспективными материалами для создания устройств спинтроники.

Объект исследования: твердые растворы керамических образцов $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ (y = 0, 0.02, 0.05, 0.08 и 0.1) полученные методом стандартной твердофазной реакции.

Предмет исследования: магнитные и электрические свойства твердых растворов перовскита манганита $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ (y = 0, 0.02, 0.05, 0.08 и 0.1).

Для достижения указанной цели были сформулированы **следующие задачи**:

1. Получить методом стандартной твердофазной технологии образцы $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ с y = 0, 0.02, 0.05, 0.08 и 0.1;
2. Провести исследования фазового состава и качества образцов (тип кристаллической решетки, параметры элемент ячейки, состав);
3. Получить экспериментально и проанализировать полевые и температурные зависимости удельного сопротивления соединений $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ (y = 0, 0.02, 0.05, 0.08 и 0.1) в интервале 5 – 300 K для определения механизмов электропроводности, а также оценить ряд макроскопических и микроскопических параметров, характеризующих электропроводность данных материалов. Изучить влияние магнитного поля на удельное электрическое сопротивление полученных соединений;
4. Получить экспериментально и проанализировать температурные зависимости магнитной восприимчивости соединений $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ (y = 0, 0.02, 0.05, 0.08 и 0.1) в рамках предложенных в литературе теоретических моделей и на основе полученных данных рассчитать параметры, описывающие характер упорядочения спиновой системы.

Научная новизна.

В настоящей диссертационной работе:

1. Выполнено экспериментальное исследование в широком температурном диапазоне магнитной восприимчивости, электросопротивления и магнитосопротивления керамических образцов $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ (y = 0, 0.02, 0.05, 0.08 и 0.1) полученных по традиционной твердофазной технологии.
2. Установлено, что 5 % замещение Mn на Fe, в перовските манганите $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$, снижает величину удельного сопротивления, более чем на пять порядков, что согласно критерию Иоффе – Регеля соответствует свойствам фазы чистого металла.
3. Определены температурные интервалы прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка типа Шкловского – Эфроса в нулевом магнитном поле и зафиксирована смена механизмов электропроводности при увеличении магнитного поля для керамических образцов $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ (y = 0.02, 0.05 и 0.1).
4. Определены величины кулоновской и жёсткой щели в сложной структуре плотности локализованных состояний вблизи уровня Ферми для

твёрдых растворов керамических образцов $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ (y = 0.02, 0.08 и 0.1) и соответствующие им значения характеристической температуры, ширины зоны локализованных состояний, радиусов локализации малых поляронов $\alpha \approx 2.0$, 1.1 и 1.0 Å для y = 0.02, 0.05 и 0.10 соответственно.

5. Установлено, резкое падение температуры Кюри с ростом содержания Fe в твердых растворах керамических образцов $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{1-y}Fe_yO_3$, что объясняется не только подавлением механизма двойного обмена, но и ростом спинового беспорядка, при незначительном вкладе структурного беспорядка.

Теоретическая значимость работы.

Полученные результаты настоящей работы позволяют расширить существующие представления об особенностях состояния фазового расслоения и зарядового упорядочения и их влияния на магнитные и электрические свойства при воздействии внешнего магнитного поля, а так же легирования.

Практическая значимость работы.

Результаты диссертационной работы могут быть полезны при разработке и создании устройств энергонезависимой магнитной памяти и выбора оптимальных электрических и магнитных свойств для конкретных прикладных целей. Показана перспектива применения перовскитов манганитов $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ (y = 0 - 0.1) для создания различных устройств спинтроники, включая магнитные туннельные структуры или гетероструктуры, использующие эффект колоссального магнитосопротивления.

Методы исследований.

Для реализации поставленных задач были использованы следующие методы исследования: рентгеноструктурный анализ, определение температурной зависимости удельного сопротивления шести – зондовым методом, определение температурной зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости индукционным методом, а также квантово-механические расчёты, выполненные в рамках теории прыжковой проводимости.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Для твёрдых растворов керамических образцов $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ составов y = 0.02 0.05 и 0.1, установлены температурные интервалы механизмов прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка типа Шкловского – Эфроса в нулевом магнитном поле, причем увеличение магнитного поля приводит к смене механизмов электропроводности.

2. Для твёрдых растворов керамических образцов $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{1-y}Fe_yO_3$, с учетом сложной структуры плотности локализованных состояний вблизи уровня Ферми, определены микроскопические параметры для составов y = 0.02, 0.05 и 0.10, где величины энергетических щелей составили для кулоновской, Δ = 0.28, 0.33 и 0.34 эВ и жёсткой, δ = 0.07, 0.03 и 0.00 эВ, а значения характеристической температуры прыжковой проводимости были равны T_0 = $4.1\cdot10^4$, $7.5\cdot10^4$ и $8.0\cdot10^4$ К, ширины зон локализованных состояний имели величины W = 2.4, 2.2 и 1.4 эВ, а радиусы локализации носителей заряда,

удовлетворяющие условию образования малых поляронов, составили $\alpha \approx 2.0$, 1.1 и 1.0 Å, соответственно.

3. Для твёрдых растворов керамических образцов $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ составов y = 0, 0.05, 0.08 и 0.1 поведение парамагнитной фазы, выше температуры парамагнитно-ферромагнитного перехода, описывается законом Кюри-Вейсса, причём для образца состава y = 0.05 на зависимости эффективного числа магнетонов Бора от концентрации Fe наблюдается максимум, а различие между экспериментальными и теоретическими значениями эффективного числа магнетонов Бора, обусловлено влиянием на магнитные свойства фазового расслоения.

4. Для твёрдых растворов керамических образцов $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ (y = 0, 0.05, 0.08 и 0.1) резкое падение температуры Кюри с ростом содержания Fe объясняется не только подавлением механизма двойного обмена, но и ростом степени беспорядка в твёрдых растворах.

Апробация работы.

Основные положения диссертации были представлены на 3 международных конференциях.

Реализация результатов работы.

Основные результаты работы будут использованы при исследованиях и разработке устройств энергонезависимой магнитной памяти, а также результаты, методы и методики будут применяться в учебном процессе при подготовке специалистов в области наноматериаловедения, физики и химии.

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 8 печатных работ, в том числе 4 статьи в журналах из перечня ВАК, 1 – в издании, индексируемом в базе данных Scopus и Web of Science и 3 статьи в сборниках трудов конференций и всероссийских журналах.

Достоверность результатов работы основана на использовании взаимодополняющих экспериментальных методов исследования, повторяемости и корреляции результатов, полученных с применением различных методов, хорошим количественным и качественном описании обнаруженных экспериментальных закономерностей в рамках используемых физических моделей и механизмов, сопоставлении полученных результатов с теоретическими и экспериментальными данными других авторов, опубликованными в научной литературе.

Личный вклад автора.

Все результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии. Автор участвовал в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, проведении экспериментальных исследований, обсуждении, анализе и интерпретации полученных данных, формулировке научных выводов, а также принимал участие в подготовке статей к публикации.

Соответствие паспорту научной специальности.

Диссертационное исследование соответствует паспорту специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния» по п. 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и, в том числе, материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления»; по п. 6 «Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами».

Объём и структура диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы, содержащего 133 наименований. Общий объем работы составляет 134 страниц, включает 34 рисунка и 3 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, определены цель и задачи исследования, сформулирована научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава носит обзорный характер. В ней приведены литературные данные по теме диссертационного исследования. Рассмотрены основные свойства кристаллической и электронной структуры перовскитов манганитов со смешанной валентностью ионов марганца. Особое внимание уделялось рассмотрению состояния иона марганца, различной валентности, в кристаллическом поле со стороны ближайших заряженных лигандов O^{2-}, образующих октаэдр. Приведены основные модели, в рамках которых осуществляется рассмотрение свойств этих материалов, обсуждены преимущества и недостатки. Рассмотрены основные типы зарядового и орбитального упорядочения, возникающие в наполовину легированных перовскитах-манганитах, и наиболее значимые гипотезы их происхождения. Подчеркивается, что результирующие магнитные и электрические свойства определяются эффектом фазового расслоения, который приводит к возникновению двух или более конкурирующих фаз. Даётся определение эффекта колоссального магнитосопротивления. Отдельно рассмотрены электрические и магнитные свойства соединения $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, которое является базовым для материалов, исследованных в рамках данной работы.

Вторая глава содержит подробное описание основных экспериментальных методов исследования структурных, электрических и магнитных свойств полученных образцов. Дано описание технологии получения образцов. Приведены результаты исследования структурных свойств.

Керамические образцы $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ были синтезированы с различным содержанием Fe, а именно y = 0, 0.02, 0.05, 0.08 и 0.1, методом стандартной твердофазной реакции. Фазовая чистота и кристаллическая структура полученных образцов, исследовалась методом рентгеновского дифракционного анализа при комнатной температуре (рис.1). Показано, что все образцы были однофазные и соответствовали пространственной группе *R-3c*. Определенны параметры кристаллической решётки.

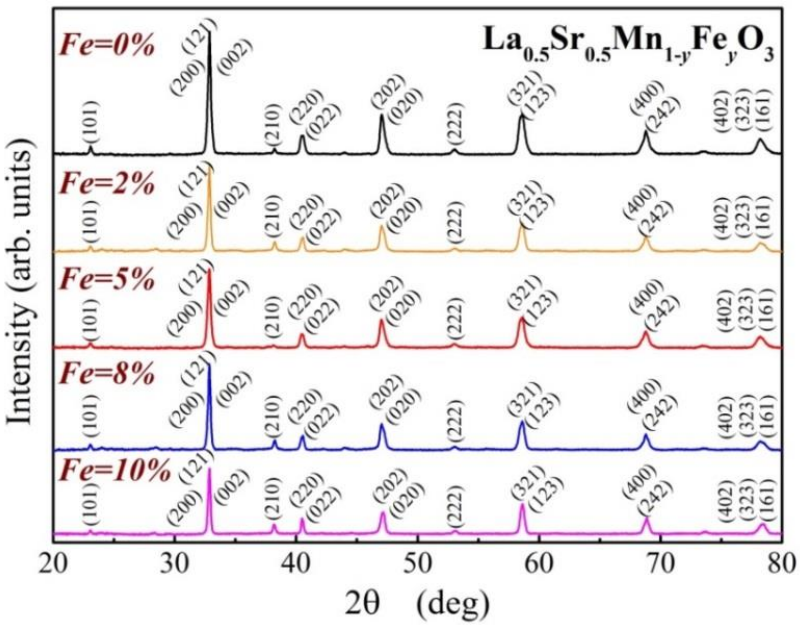

Рис. 1. Порошковые рентгеновские дифрактограммы образцов $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ (y = 0, 0.02, 0.05, 0.08 и 0.1).

Исследование температурной зависимости удельного электрического сопротивления и магнитосопротивления - осуществлялось с использованием автоматизированной установки замкнутого цикла (Mini Cryogen Free Measurements System (Cryogenic Ltd, UK)) в диапазоне температур 5-300K и приложенным магнитным полем от 0 до 5Тл.

Измерения температурной зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости проводились индукционным методом. Для этого была изготовлена медная катушка (рис. 2), с числом витков N = 680, которая крепится на охлаждающий держатель криостата замкнутого цикла Janis CCS – 350S, работающий в интервале температур 10-320K. Образец прикрепляется к внутренней стенке медной катушки с использованием клея БФ-6.

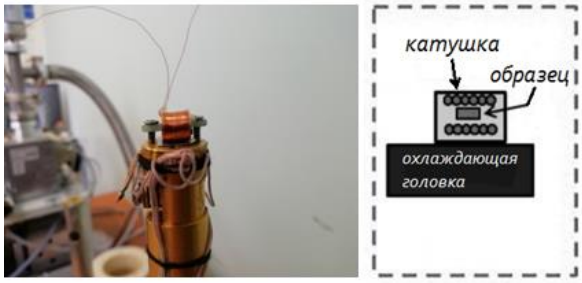

Рис. 2. Фото и схема расположения образца и катушки.

Магнитная восприимчивость получается путем измерения разности индуктивности катушки с образцом и без него, с помощью измерителя RLC (AM-3026). Амплитуда переменного поля составляла 1мТл, при частоте 10кГц.

Третья глава посвящена исследованию механизмов электропроводности образцов $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ (LSMFO5) в зависимости от концентрации железа. На рисунке 3, представлены температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ для поликристаллических образцов LSMFO5 с y = 0, 0.02, 0.05, 0.08 и 0.1 в магнитных полях 0 - 5 Тл.

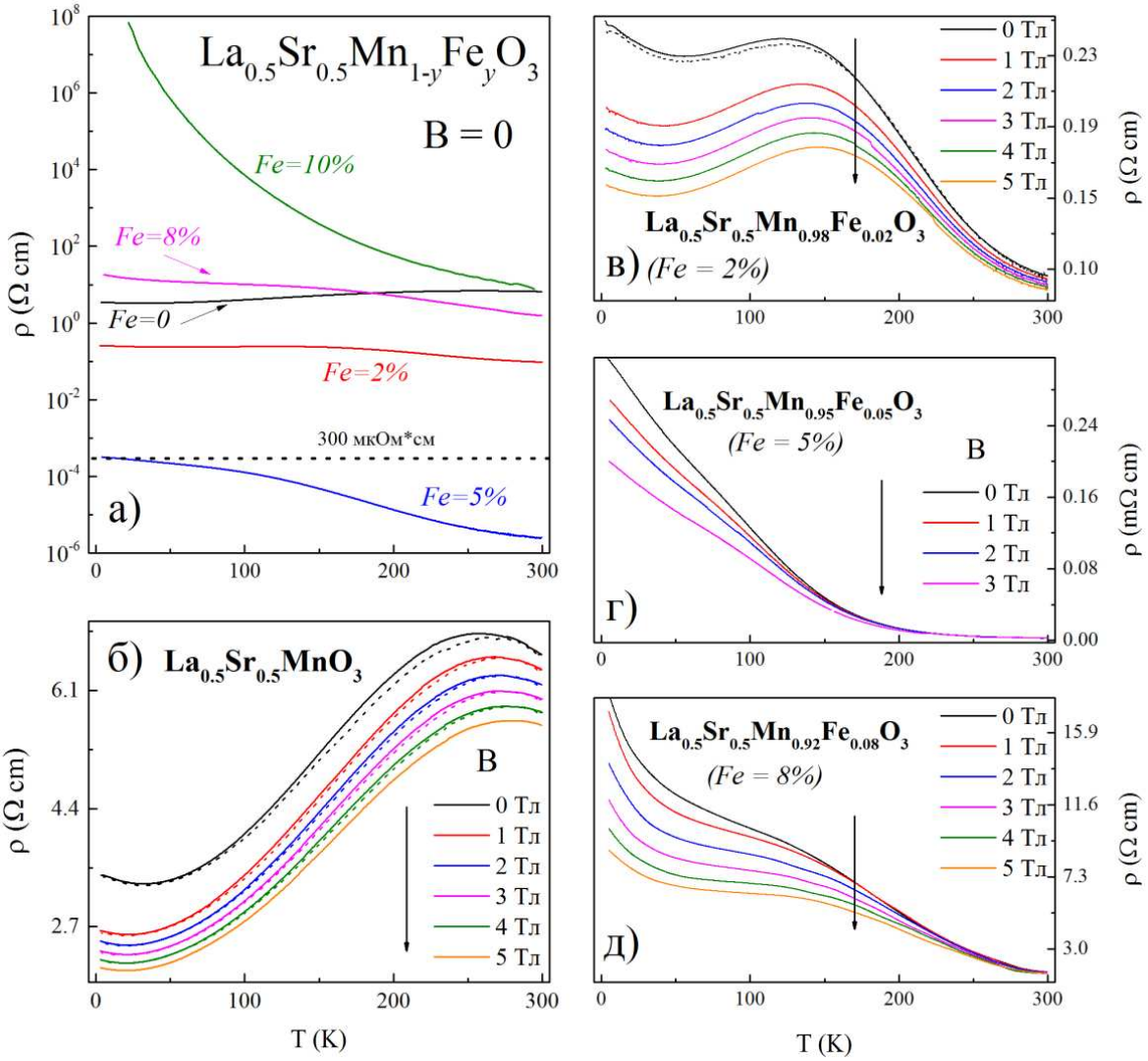

Рис. 3. Температурная зависимость удельного сопротивления LSMFO5 в магнитном поле B; а) для всех составов при B=0; б), в), г) и д) для y = 0, 0.02, 0.05 и 0.08 соответственно, при $B \geq 0$.

Как показано на рисунке 3(а), показатели удельного сопротивления ρ, с увеличением концентрации Fe, демонстрируют сложный характер, сначала уменьшаясь ($0 \leq y \leq 0.05$), а затем увеличиваясь (y>0.05). Для образца с y=0 и 0.02, на зависимости $\rho(T)$, начиная от перехода металл-диэлектрик (ПМД) и до низких температур, наблюдался термический гистерезис (штрихованная линия на рис 3(б) и 3(в)). Для образца с y=0.05, как показано на рисунке 3(г), ПМД, а также термический гистерезис исчезает и происходит увеличение наклона кривой $\rho(T)$.

При этом установлено, что исходя из оценки минимальной металлической подвижности носителя заряда, именуемого как предел Иоффе-Регеля (<300мкОм·см) [3], показатели удельного сопротивления ρ для образца с y=0.05 во всём исследуемом температурном диапазоне были снижены до значений ~10^{-4}Ом·см, что соответствует фазе однородного металла (рис. 3(а) и 3(г)).

Из анализа температурной (рис. 3), а так же полевой (рис. 4) зависимости магнитосопротивления, было установлено, что все исследуемые образцы демонстрировали отрицательное магнитосопротивление, определяемое как: $[\rho(B)-\rho(0)]\cdot 100/\rho(0)$. Так же установлено, что образец легированный 10% Fe, демонстрирует эффект колоссального магнитосопротивления, максимальное значение которого (~100%), достигается при температурах 20К и магнитном поле в 5Тл (рис. 4(с)).

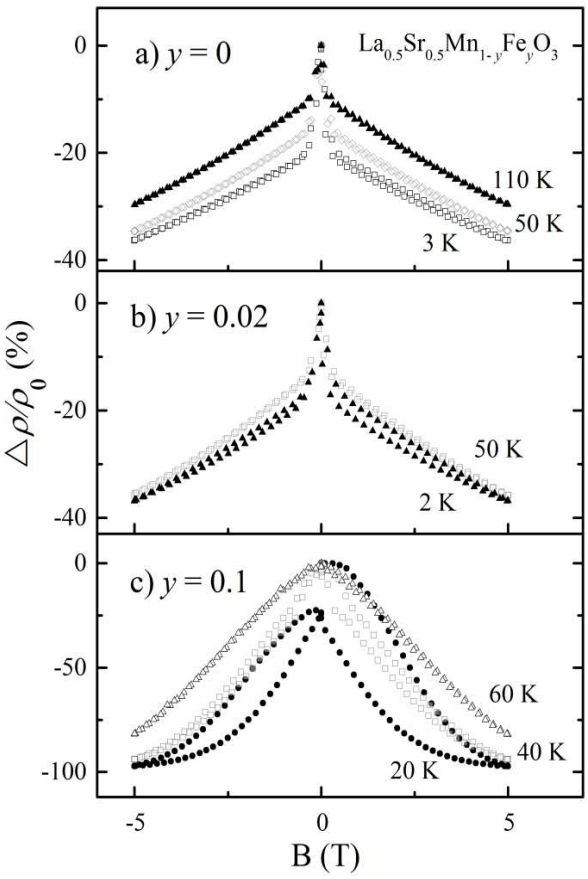

Рис. 4. Полевая зависимость магнитосопротивления LSMFO5; а) y=0, b) y=0.02 и с) y=0.1.

Более подробный анализ поведения температурной зависимости удельного сопротивления был проведён в соответствии с уравнением [4]:

$$\rho(T) = AT^{m}\exp(T_0/T)^{p} \qquad (1)$$

где A - константа пропорциональности не зависящая от температуры, T_0 – характеристическая температура прыжковой проводимости (ПП). Значение показателя степени p и m, определяют различные варианты ПП. В случае, когда p=m=1, устанавливается адиабатический режим ПП между ближайшими соседями (БС) и если p=1, m=3/2 – неадиабатический. Для ПП с переменной длиной прыжка (ПДП) типа Мотта, значение показателя p=1/4, а для проводимости типа Шкловского-Эфроса [4], p=1/2. Значение m=8-p(7+q) [5], где q=0 для отсутствия и q=4 для наличия вклада флуктирующего потенциала ближнего действия в микроскопическое расстройство. Согласно уравнению (1), тип механизма проводимости может быть определён посредством использования метода линеаризации экспериментальных данных удельного сопротивления, для разных комбинаций значений p и m, а так же универсальным методом, вводя локальную энергию активации [4]: $E_a(T)$ = $\mathrm{d}\ln\rho(T)/\mathrm{d}(k\cdot T)^{-1}$. Тогда, как следует из уравнения (1), в интервале температур, где T_0 постоянна, можно записать: $\ln[E_a/k\cdot T+m]=\ln p+p\cdot\ln T_0+p\cdot\ln(1/T)$, где левая

часть уравнения является линейной функцией от ln(1/*T*), по наклону которой можно определить значение параметра *p*.

Таким образом, было установлено, что в нулевом магнитном поле, механизм переноса для образцов с содержанием Fe: 2, 5 и 10% (рис. 5), определяется законом прыжковой проводимости с ПДП типа Шкловского – Эфроса (SE). Было обнаружено, что с увеличением магнитного поля происходит смена доминирующего механизма ПП. Так, было установлено, что образец с содержанием Fe 2% не меняет основной механизм проводимости вплоть до полей в 5Тл (рис. 5(а)). Однако, образец с 5% Fe, демонстрирует смену режимов ПП, от проводимости с ПДП, которая наблюдалась в нулевом поле, к проводимости по БС, появляющаяся в полях от 1 до 5Тл (рис. 5(б)). Так же было установлено, что образец с 10 % содержанием Fe, при увеличении магнитного поля, проявляет только смену типа режима ПП с ПДП: от Шкловского-Эфроса в поле 0 и 1Тл, к типу Мотта, проявляющуюся в полях 2Тл (рис. 5(в)). Переход от проводимости с ПДП к проводимости по БС, объясняется уменьшением беспорядка под действием магнитного поля.

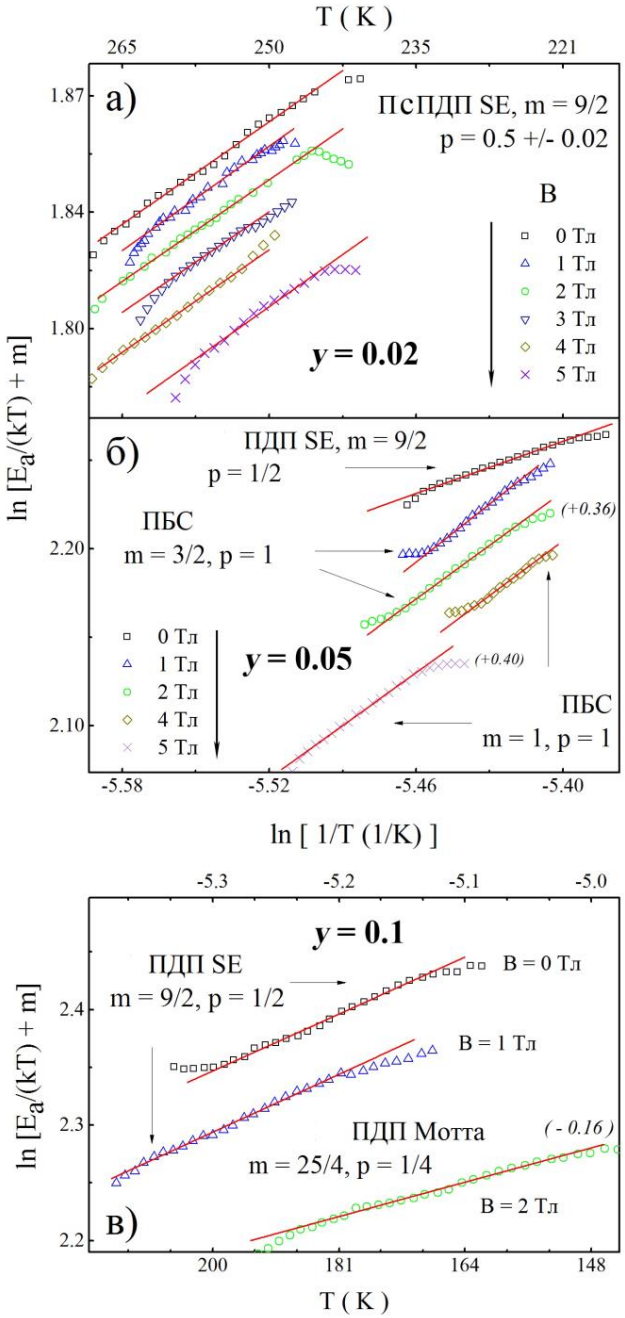

Рис. 5. Зависимость ln[$E_a/k{\cdot}T+m$] от ln(1/*T*) в различных магнитных полях для образцов LSMFO5; а) *y*=0.02, б) *y*=0.05 и в) *y*=0.1.

Основные характеристические температурные константы, полученные из линейных частей графиков, в нулевом магнитном поле, представлены в таблице 1. Исходя из показателя степени *m*, было установлено, что для всех исследуемых образцов *q*=0, что подразумевает обычный тип водородоподобной волновой функции [5] и предполагает отсутствие влияния микроскопического структурного беспорядка на ПП.

Таблица 1. Макропараметры ПП с ПДП типа SE в нулевом магнитном поле, где: y - концентрация Fe, T_v - температур начала ПП, T_0 - характеристическая температура, A - коэффициент пропорциональности, показатели p и m.

Образец	y	T_v (K)	$T_0 \cdot 10^4$ (K)	A (Ом·см·К$^{9/2}$)	p	m
$La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.98}Fe_{0.02}O_3$	0.02	265	4.1	$5.2 \cdot 10^{-18}$	0.51	9/2
$La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.95}Fe_{0.05}O_3$	0.05	221	7.5	$1.0 \cdot 10^{-24}$	0.49	9/2
$La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$	0.1	198	8.0	$2.1 \cdot 10^{-18}$	0.50	9/2

Механизм прыжковой проводимости с ПДП, описываемый макроскопическим законом Шкловского – Эфроса, учитывает влияние кулоновского взаимодействия между локализованными носителями заряда и в плотности локализованных состояний (ПЛС) появляется мягкая параболическая кулоновская щель Δ. Однако, как было показано в других исследованиях [5], поведение ПЛС в манганитах, еще сложнее (рис. 6) и вблизи уровня Ферми наблюдалась жёсткая щель δ, которая приписывалась сильному электрон-фононному взаимодействию, возникающему благодаря эффекту Яна-Теллера. Это не изменяет параметров p и m, определяющих тип ПП, но вносит поправки в характеристическую температуру, которая определяется теперь по формуле [5]:

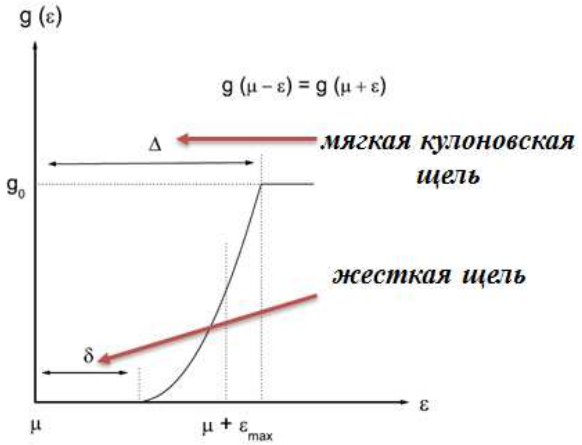

Рис. 6. ПЛС вблизи уровня Ферми [5].

$$T_0 = \left(\frac{\delta_v}{2k\sqrt{T_v}} + \sqrt{\frac{\delta_v^2}{4k^2 T_v} + \frac{2.8e^2}{k\kappa\alpha}} \right)^2 \qquad (2)$$

Здесь α - радиус локализации носителя заряда, κ – диэлектрическая проницаемость, δ_v - ширина жесткой щели и T_v – температура начала ПП с ПДП типа SE. Используя параметры приведённые в таблице 1, мы определили величину кулоновской щели с помощью формулы $\Delta \approx k(T_0 T_v)^{1/2}$ [5] и представили в таблице 2. Для определения α, было использовано выражение для ПЛС вне кулоновской щели [4]: $g_0 = N_0/(W - 2\Delta/3)$ где $N_0 = 1.43 \cdot 10^{22}$ см^3 концентрация атомов марганца в $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, W – ширина полосы локализованных состояний. Величина W были вычислены с использованием уравнения Вармы [6]: $kT_C \approx 0.05Wc(1 - c)$, где T_C температура Кюри, $c = (0.5 - y)$ концентрация дырок. Взяв $y = 0.02$, 0.05 и 0.1 мы получили $W \approx 2.4$, 2.2 и 1.4 эВ, что близко к найденным значениям в манганитах [5]. С другой стороны, $g_0 = (3/\pi)(\kappa^3/e^6)(\Delta - \delta_v)$ [5], откуда было найдено δ_v, а значение α определено из уравнения (2) и представлено в таблице 2. Рассчитанные значения α, были меньше среднего расстояния R_s между узлами Mn, что удовлетворяет требованию образования малых поляронов в манганитах. Величина диэлектрической проницаемости $\kappa \approx$

6.1 определена из соотношения $\Delta \approx U$, где $U \approx e^2/\kappa R_s$ – средняя энергия кулоновского взаимодействия и $R_s \approx 2[4\pi N_0 (0.5 - y)/3]^{-1/3}$ - среднее расстояние между Mn^{3+} и Mn^{4+}.

Таблица 2. Микропараметры ПП с ПДП типа SE в нулевом магнитном поле, где: y - концентрация Fe, Δ - кулоновская и δ_v жесткая щели, α - радиус локализации, R_s - расстояние между Mn^{3+} и Mn^{4+}, g_0 - ПЛС и W - ширина зоны локализованных состояний.

y	Δ (эВ)	δ_v (эВ)	α (Å)	R_s (Å)	$g_0 \cdot 10^{21}$ (эВ$^{-1}$·см$^{-3}$)	W (эВ)
0.02	0.28	0.07	2.0	5.1	6.6	2.4
0.05	0.35	0.04	1.1	5.2	7.5	2.2
0.1	0.36	0.00	1.0	5.3	11.8	1.4

Полученные энергетические параметры: такие, как Δ и δ_v, а так же значения ПЛС, были сравнимы с опубликованными ранее значениями [5]. Кроме того, можно заметить, что значение δ_v уменьшается с увеличением уровня легирования y, что подразумевает ослабление электрон-фононной связи (под действием роста беспорядка), приводящее к делокализации электрона. С другой стороны, уменьшение α с ростом y, свидетельствует о возрастании степени локализации носителей. Это несоответствие объясняется, тем фактом, что примесь Fe вызывает рост спинового беспорядка, тогда как вклад структурного беспорядка был незначителен (q=0).

Четвёртая глава посвящена исследованию магнитных свойств твёрдых растворов перовскита-манганита LSMFO5. На рисунке 7(а), представлены графики температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$, измеренной на переменном токе частотой 10 кГц и в переменном магнитном поле 1 мТл. Из анализа производной восприимчивости от температуры, которая представлена на рисунке 7(б), было установлено, что все образцы с понижением температуры демонстрировали, следующие магнитные переходы: парамагнитный-ферромагнитный (ПМ – ФМ) переход, переход от ферромагнитного (ФМ) упорядочения к зарядово-упорядоченной (ЗУ) фазе, а так же переход от смешанных ЗУ/ФМ

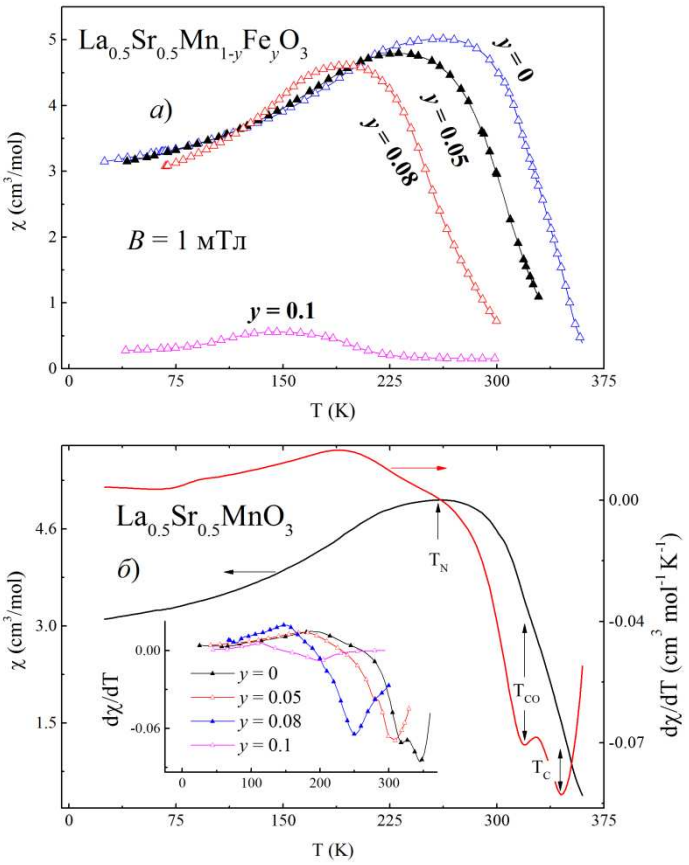

Рис. 7. График зависимости: а) $\chi(T)$ и б) $d\chi(T)/dT$ в сравнении с $\chi(T)$ (y = 0), для LSMFO5. Вставка $d\chi(T)/dT$ для всех образцов.

фаз, к низкотемпературному антиферромагнитному (АФМ) состоянию. Найденные значения температур магнитных переходов, представлены в таблице 3.

Таблица 3. Значения температур магнитных переходов: ПМ-ФМ (T_C), ФМ-ЗУ (T_{CO}), ЗУ/ФМ-АФМ (T_N), y - концентрация Fe, c - концентрация дырок и W - ширины локализованных состояний.

Образец	y	c	T_N(K)	T_{CO}(K)	T_C(K)	W (эВ)
$La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$	0	0.50	260	319	350	2.4
$La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.95}Fe_{0.05}O_3$	0.05	0.45	231	279	309	2.2
$La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.92}Fe_{0.08}O_3$	0.08	0.42	191	-	252	1.8
$La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$	0.1	0.40	145	-	200	1.4

Для анализа зависимости температуры Кюри T_C от концентрации Fe, была применена модель Вары [6]:

$$k \cdot T_c \approx 0.05 \cdot W \cdot c \cdot (1 - c) \quad (3)$$

где c=x–y концентрация дырок, W - ширина зоны локализованных состояний, T_C - температура Кюри. Согласно модели, если мы предполагаем, что ионы Fe не учувствуют в двойном обмене, то должно наблюдаться согласие экспериментальных данных с формулой (3). Однако, отклонение от пунктирной линии, построенной с помощью формулы (3), как показано на рисунке 8, свидетельствует как о затухании обменного взаимодействия, так и о влиянии дополнительного беспорядка, введённого Fe. Так же, из модели были рассчитаны значения ширины зоны локализованных состояний, и представлены в таблице 3. Отметим, что для нелегированного состава, значение $W \approx 2.4$ эВ, что сопоставимо с опубликованными ранее значениями [5].

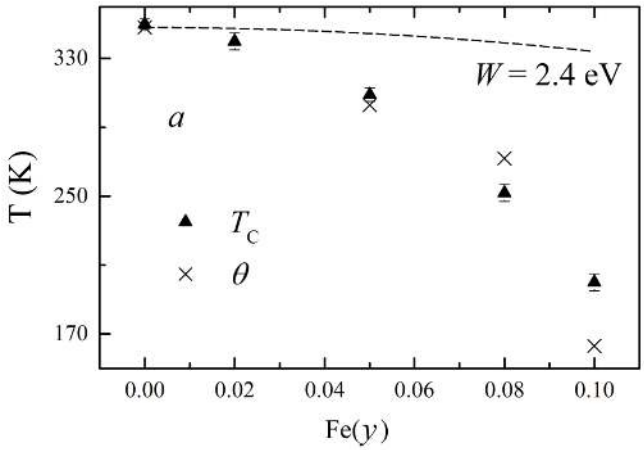

Рис. 8. Зависимость температуры Кюри (T_C) и температуры Вейса ($|\theta|$) от y: штрихованная линия рассчитана по формуле (3).

Как показано на рисунке 9(а), обратная восприимчивость, выше температуры ПМ-ФМ перехода, асимптотически стремится к закону Кюри – Вейсса:

$$\chi = C/(T - \theta) \quad (4)$$

где C - константа Кюри-Вейсса, θ – температура Вейса. Константа Кюри-Вейса выражается через эффективное число p_{eff} магнетонов Бора μ_B и молярную концентрацию ионов N_A (число Авогадро):

$$C = N_A p_{eff}^2 \mu_B^2 / 3k \quad (5)$$

На основании этого закона, был определен ряд характеристических параметров, определяющих магнитное состояние системы: температура Вейса и эффективное число магнетонов Бора. С другой стороны, эффективное число

магнетонов Бора, p_{eff}, определяемое из константы Кюри-Вейса (формула (5)), также можно рассчитать и теоретически по правилу независимой спиновой смеси:

$$p_{eff}^2 = g^2\left(S_{Mn^{3+}}\left(S_{Mn^{3+}}+1\right)(1-x-y) + S_{Mn^{4+}}\left(S_{Mn^{4+}}+1\right)x + S_{Fe^{3+}}\left(S_{Fe^{3+}}+1\right)y\right) \quad (6)$$

где S – спины 2, 3/2 и 5/2 ионов Mn^{3+}, Mn^{4+} и Fe^{3+} соответственно, g – гиромагнитный фактор. В таблице 4, приведены параметры аппроксимации экспериментальных данных законом Кюри–Вейсса, а так же теоретически рассчитанные значения эффективного числа магнетонов Бора, по правилу смеси. Было установлено, что значения эффективного числа магнетонов Бора, определённые из закона Кюри-Вейсса, значительно превышают значения для одиночных магнитных ионов, рассчитанные по правилу смеси. Этот факт свидетельствует, что фазовое расслоение в исследуемых образцах возникает уже выше температуры ПМ-ФМ перехода. Из зависимости эффективного числа, p_{eff}, магнетонов Бора μ_B от концентрации железа y, которая представлена на рисунке 9(б), было установлено, что образец легированный 5% Fe, демонстрирует наибольший вклад ФМ областей в намагниченность образца. Так же было установлено, что для всех образцов, температура Вейса была отрицательна, и свидетельствует о том, что ЗУ-состояние формируется за счёт АФМ взаимодействий.

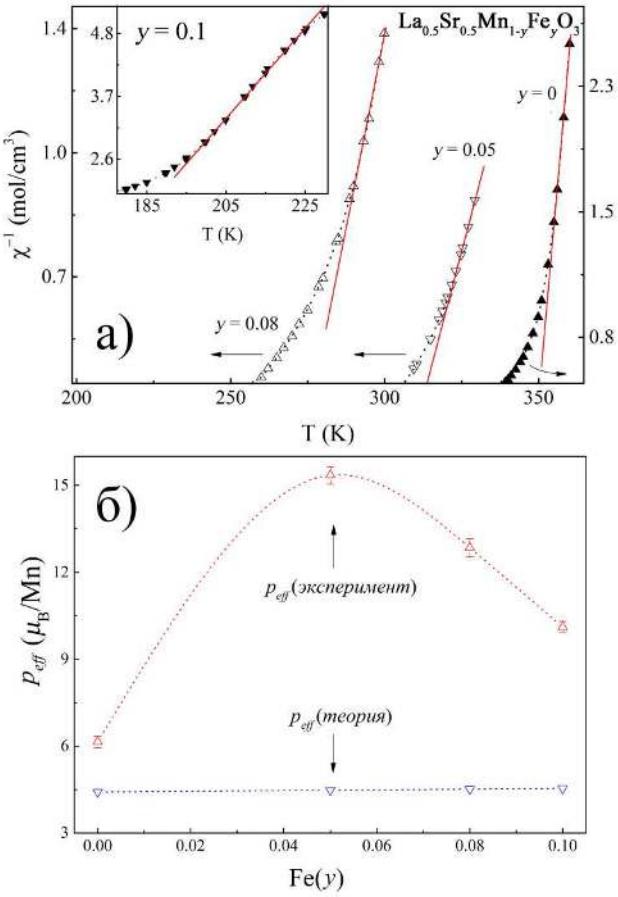

Рис. 9. а) Температурная зависимость χ^{-1} для образцов LSMFO5 с y =0, 0.05, 0.08 и 0.1 (вставка). Приямые линии соответствуют закону Кюри – Вейса. б) Зависимость p_{eff}(экс.) в сравнении с p_{eff}(теор) от y.

Таблица 4. Параметры аппроксимации экспериментальных данных законом Кюри–Вейсса: где θ – температура Вейса и p_{eff}(экс) эффективное число магнетонов Бора. Приведены теоретические значение p_{eff}(теор), рассчитанное по правилу смеси для исследуемых образцов LSMFO5. Для сравнения указаны значения T_C и T_{CO}.

y	$p_{eff}(\mu_B)$		θ (K)	T_C (K)	T_{CO} (K)
	эксперимент	теория			
0	6.14±0.2	4.416	-348.1±1.3	350	319
0.05	15.35±0.3	4.478	-302.5±1.2	309	279
0.08	12.85±0.3	4.514	-271.5±1.3	252	-
0.1	10.11±0.2	4.539	-162.9±1.1	200	-

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Исследованы электрические и магнитные свойства поликристаллических образцов $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ с y = 0.0, 0.02, 0.05, 0.08 и 0.10 которые были получены с применением стандартной твердофазной реакции. Методами рентгеновского дифракционного анализа исследованы структура и фазовый состав синтезированных образцов. По результатам рентгеновского дифракционного анализа были установлены параметры кристаллической решётки.

2. Температурная зависимость удельного сопротивления для образцов y = 0.02, 0.05 и 0.1 в активационной области при нулевом магнитном поле, соответствовала механизмам прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка типа Шкловского – Эфроса. При увеличении магнитного поля, обнаружена смена механизмов от прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка к проводимости по ближайшим соседям.

3. Путем анализа поведения электрического сопротивления образцов $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ с y = 0.02, 0.05 и 0.1 в нулевом магнитном поле в рамках модели Шкловского – Эфроса были определены значения характеристической температуры, ширины зоны локализованных состояний и ряд дополнительных макро- и микропараметров, характеризующих электропроводность материала. При этом установлено, что плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми, имеет сложную структуру включающей мягкую кулоновскую щель $\Delta \approx$ 0.33 эВ, а так же жёсткую δ_v. Рассчитанные значения радиусов локализации носителей заряда $\alpha \approx$ 2.0, 1.1 и 1.0 Å для y = 0.02, 0.05 и 0.10 соответственно, удовлетворяют условию образования малых поляронов.

4. Из анализа температурной, а так же полевой зависимости магнитосопротивления поликристаллических образцов $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ было установлено отрицательное магнитосопротивление присущее всем образцам, а его абсолютное значение росло при низких температурах с увеличением y. Анализ полевой зависимости удельного сопротивления при фиксированных температурах свидетельствовал о наличии поведения КМС при низких температурах для y = 0.1 и его отсутствии для образцов y = 0.02 и 0.

5. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для образцов $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ с y = 0, 0.05, 0.08 и 0.1, в парамагнитной области, подчиняется закону Кюри – Вейса из которого были определены такие параметры, как эффективное число магнетонов Бора и температура Вейса, характеризующих магнитные свойства материала.

6. Из анализа параметров, определённых из закона Кюри - Вейса, было установлено, что соединение $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ проявляет фазовое расслоение, которое возникает выше температуры парамагнитного - ферромагнитного перехода. Значение температуры Вейса свидетельствовало об антиферромагнитной структуре зарядового упорядочения. Так же, анализ зависимости эффективного числа магнетонов Бора от концентрации Fe выявил,

что Fe в системе $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ увеличивает ферромагнетизм при концентрации Fe ≤ 5%, а затем уменьшает его.

7. Из расчета и анализа температуры парамагнитного – ферромагнитного перехода, было установлено сильное снижение температуры Кюри с ростом концентрации Fe. Сдвиг парамагнитного – ферромагнитного перехода в область более низких температур, а также сужение полосы локализованных состояний было интерпретировано как результат увеличения беспорядка, вносимого легированием Fe.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dagotto E. Nanoscale phase separation and colossal magnetoresistance: the physics of manganites and related compounds. Nanoscale phase separation and colossal magnetoresistance / E. Dagotto. – Berlin; London: Springer, 2011.

2. Fujishiro, H. Charge Ordering and Sound Velocity Anomaly in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x \geq 0.5$) / H. Fujishiro, T. Fukase, M. Ikebe // Journal of the Physical Society of Japan. – 1998. – Vol. 67. – № 8. – P. 2582-2585.

3. Ioffe, A.F. Non-Crystalline, Amorphous, and Liquid Electronic Semiconductors / A.F. Ioffe, A.R. Regel. – 1960. – P. 237-291.

4. Шкловский, Б. И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос – М.: Наука. – 1979. – 416 с.

5. Laiho, R. Variable-range hopping conductivity in $La_{1-x}Ca_xMn_{1-y}Fe_yO_3$: evidence of a complex gap in density of states near the Fermi level / R. Laiho [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2002. – Vol. 14. – Variable-range hopping conductivity in $La_{1-x}Ca_x Mn_{1-y}Fe_yO_3$. – № 34. – P. 8043-8055.

6. Varma, C.M. Electronic and magnetic states in the giant magnetoresistive compounds / C.M. Varma // Physical Review B. – 1996. – Vol. 54. – № 10. – P. 7328-7333.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАННЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

В журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК:

1. Усатый, И.М. Конструкционные Особенности В Установках Для Измерения Комплексной Магнитной Восприимчивости Индуктивным Методом / И.М. Усатый, В.С. Захвалинский // Научные Ведомости Белгородского Государственного Университета. Серия: Математика. Физика. – 2018. – Vol. 50. – № 3. – P. 317-322.

2. Усатый, И.М. Магнитные свойства, механизмы электропроводности и магнитосопротивления в $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ при $0 \leq y \leq 0.1$ / И.М. Усатый, В.С. Захвалинский, О.Н. Иванов, Т.А. Ерина // Прикладная Математика & Физика. – 2020. – Vol. 52. – № 4.

3. Усатый, И.М. Магнитный фазовый переход в $La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Fe_yO_3$ (x = 0,5, y = 0 - 0,1) / И.М. Усатый, В.С. Захвалинский, М.Н. Япрынцев, С.В. Иванчихин // Известия Юго-Западного Государственного Университета. Серия: Техника И Технологии. – 2020. – Vol. 10. – № 1. – P. 57-70.

4. Захвалинский, В.С. Исследование электропроводности манганита перовскита $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ / В.С. Захвалинский, И.М. Усатый, О.Н. Иванов, С.В. Иванчихин, Т.Б. Никуличева, Ф.Ф. Ниязи, В.М. Емельянов // Известия Юго-Западного Государственного Университета. Серия: Техника И Технологии. – 2019. – Vol. 9. – № 1 (30). – P. 68-77.

В журналах, индексируемом в базе данных Scopus и Web of Science:

5. Usatyy, I.M. Variable-range hopping conductivity in $La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Fe_yO_3$ (x = 0.5; y = 0, 0.02, 0.1) / I.M. Usatyy, V.S. Zakhvalinskii, O.N. Ivanov, S.V. Ivanichikhin, A.A. Morocho // Ferroelectrics. – 2020. – Vol. 561. – № 1. – P. 12-22. (Q3).

В других изданиях:

6. Usatyy, I.M. Field-Induced First-Order to Second-Order Magnetic Phase Transition in $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{0.91}Fe_{0.09}O_3$ / I.M. Usatyy // Сборник статей VI Международной научно-практической конференции. В 2-х частях. Приоритетные направления развития науки и образования. – Пенза: “Наука и Просвещение”, 2019. – P. 16-19.

7. Захвалинский, В.С. Исследование электропроводности в манганите перовските $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ / В.С. Захвалинский, И.М. Усатый // Сборник статей XX Международной научно-практической конференции European Research. – Пенза: “Наука и Просвещение”, 2019. – P. 19-24.

8. Усатый, И.М. Исследование магнитных свойств, механизмов электропроводности и магнитосопротивления в $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ при $0 \leq y \leq 0.1$ / И.М. Усатый, В.С. Захвалинский // Наука и технологии: достижения и инновации. – Москва: Научная общественная организация “Профессиональная наука”, 2020. – P. 48-52.